Beiträge

zur

Kenntnis der

o-Diamidodiphensäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt einer hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen

von

Ulrich von Reden

aus Franzburg bei Hannover.

Hamburg.

Druck der Verlagsanstalt und Druckerei A.-G. (vorm. J. F. Richter).

1898.

Angenommen von der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Tübingen am 29. Juli 1898.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Privatdocenten Dr. C. BÜLOW im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer Herrn Dr. C. BÜLOW sage ich für den mir stets in reichem Masse von ihm bei dieser Arbeit zu teil gewordenen Rat meinen besten und wärmsten Dank.

Der Verfasser.

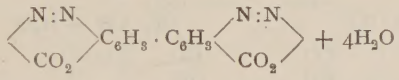
Inhalt.

I. Einleitung.

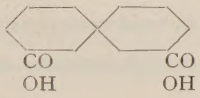
II. Vergleich des Verhaltens der Anthranil- und der o-Diamidodiphensäure.

III. Experimenteller Teil.

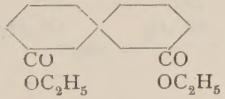
O_2-Tetrazodiphensäure.



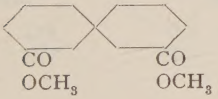
Diphensäure.



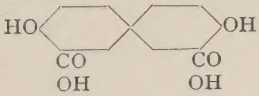
Diphensäureäthylester.



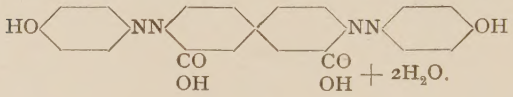
Diphensäuremethylester.



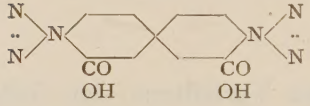
Disalicylsäure.



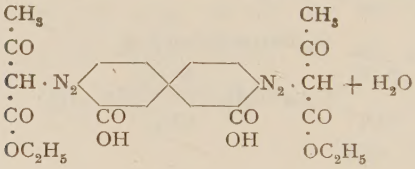
$_b$Phenol$_{OH}$[azo-o-diamidodiphensäure-azo]$_b$phenol$_{OH}$.



Disdiazoimidodiphensäure.

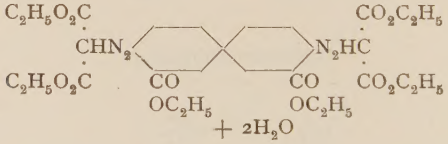


Acetessigester[azo-o-diamidodiphensäure-azo]acetessigester.

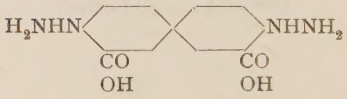


Dimalonsäureester-o-diphensäuredihydrazon beziehungsweise

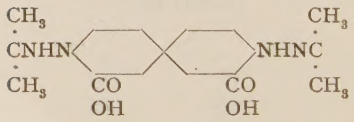
Malonsäureester[azo-o-diamidodiphensäureester-azo]malonsäureester.



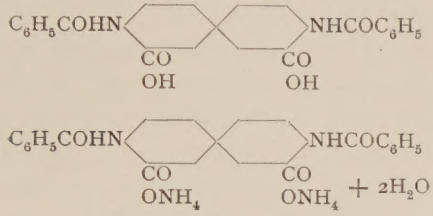
o-Dihydrazindiphensäure.



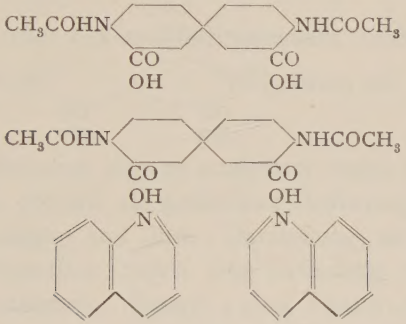
Diaceton-o-diphensäuredihydrazon.



o-Dibenzoyldiamidodiphensäure und ihr Ammonsalz.



o-Diacetyldiamidodiphensäure und ihr Chinolinsalz.

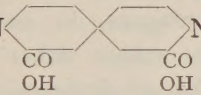


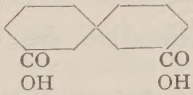
Verhalten der o-Diamidodiphensäure beim Erhitzen für sich oder mit Glycerin.

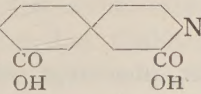
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0171

Einleitung.

Obwohl die o-Diamidodiphensäure oder Benzidin-o-dicarbonsäure  schon seit 1874 (GRIESS, *Ber.* 7. 1612) bekannt ist und analysiert wurde (LÖWENHERZ, *Ber.* 25. 2797), obwohl sie praktische Bedeutung in der Farbstoffchemie erlangte und ihre Darstellung aus Orthonitrobenzoësäure wesentlich durch eine Erfindung der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Patent 43524 FRIEDLÄNDER, *Teerfarben.* II. 449) erleichtert und vereinfacht wurde, so ist sie doch bis jetzt nur wenig untersucht worden.

Abgesehen davon, dass nach den in dem oben erwähnten Patente gemachten Angaben Kombinationen der Tetrazoverbindung der o-Diamidodiphensäure mit α- und β-Naphtol und mit α- und β-Naphtylamin dargestellt wurden, welche ungebeizte Baumwolle zu färben vermögen, die jedoch, wie es scheint, nicht analysiert sind, und davon, dass nach GRIESS (*Ber.* 21. 983) die Tetrazoverbindung beim Kochen mit absolutem Alkohol in die Diphensäure  übergeht, deren Baryumsalz gleichfalls analysiert wurde, ist über das Verhalten und die Reaktionen dieser Amidosäure nichts bekannt.

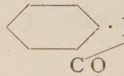
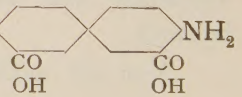
[Von der m-Diamidodiphensäure  sind übrigens auch Azofarbstoffe hergestellt (Patent 41819),

welche freilich nicht die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle zu färben.]

Dass jedoch das Verhalten der o-Diamidodiphensäure nicht allein ihrer praktischen Bedeutung wegen von Interesse sein muss, beweisen die vielfachen Bestrebungen, das Verhalten der Amidosäuren überhaupt und, wegen naher Beziehungen zum Indigo, nicht zum wenigsten das der Anthranilsäure aufzuklären und zu erforschen.

Während die Anthranilsäure gründlich und vielfach untersucht wurde, fand jedoch die Benzidin-o-dicarbonsäure, welche aus o-Nitrobenzoësäure dargestellt wird, durch Reduktion zur Hydrazoverbindung und Umlagern, in keiner Weise die ihr gebührende Beachtung. Es schien daher von Interesse zu sein, das Verhalten der o-Diamidodiphensäure zu untersuchen. Gleichzeitig sollte festgestellt werden, ob die Reaktionen der o-Diamidodiphensäure denjenigen der Anthranilsäure ähnlich sein würden oder nicht; denn das letztere liess sich keineswegs voraussehen.

Thatsächlich ergaben auch erst die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen, dass die aus der Diamidodiphensäure sich ableitenden Verbindungen in ihrem Verhalten nicht immer genau denjenigen Gesetzen folgen, welche für die entsprechenden, aus der Anthranilsäure sich ableitenden Verbindungen gelten. Erst durch meine Untersuchung ergab sich z. B., dass beim Erhitzen von Paradioxydiphenyl unter Druck mit Kohlensäure diese nicht in die Orthostellung zu den Hydroxylgruppen tritt.

Es war ferner z. B. nicht vorauszusehen, ob bei der Diamidodiphensäure die dem Anthranil  entsprechenden Anhydridbildungen besonders bei Anwesenheit wasserentziehender Substanzen auf einer, oder auf beiden Seiten der untersuchten Verbindung  oder überhaupt nicht auftreten würden. Schon aus diesem Grunde konnte einerseits nicht vorausgesagt werden, ob die

Reaktionsfähigkeit der Diamidodiphensäure eine gleiche oder eine andere sein würde, wie diejenige der Anthranilsäure, während andererseits fraglich war, ob die aus der o-Diamidodiphensäure entstandenen Verbindungen wegen ihrer grösseren Kompliziertheit leichter oder nicht merklich mehr zum Zerfall geneigt sein würden als die entsprechenden der Anthranilsäure. Hierauf bezüglich fiel, den Erwartungen gerade entgegengesetzt, besonders die merkwürdige Beständigkeit der Tetrazoverbindung der Diamidodiphensäure auf. Man kann die aus salzsaurer Lösung abfiltrierte und wieder in Wasser gelöste Tetrazoverbindung thatsächlich auf 80° erhitzen, ohne dass stärkere Stickstoffentwickelung eintritt. Eine solche findet erst bei etwa 90° unter Ausscheidung von Disalicylsäure statt.

Die Tetrazoverbindung ist auch keineswegs explosiv und verbrennt mit Kupferoxyd im Schüttelrohr gemischt wie jede andere Substanz, während im Gegensatz »die Diazoanthranilsäure [A. HANTZSCH und W. DAVIDSON, *Ber.* 29. 1536] sehr zersetzlich ist und schon beim Reiben sehr heftig explodiert«.

Dennoch kann auf Grund der ausgeführten Arbeiten behauptet werden, dass, von geringen Abweichungen abgesehen, das Verhalten der Diamidodiphensäure im allgemeinen ausserordentlich demjenigen der Anthranilsäure entspricht, und zwar in der Weise, dass stets alle Reaktionen, welche bei der Anthranilsäure einseitig vor sich gehen, bei der entsprechenden Diamidodiphensäure gleichzeitig auf beiden Seiten auftreten, so dass zunächst also niemals ein einseitiges Anhydrid gebildet wurde. Überhaupt konnte das Anhydrid der Diamidodiphensäure nicht erhalten werden z. B. durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure, Erhitzen auf 100° und Fällen der erkalteten Lösung mit Wasser, da die gefällte Substanz sich leicht in kaltem Ammoniak löste und als unveränderte Diamidodiphensäure durch Essigsäure wieder gefällt wurde, ganz entsprechend dem Verhalten der Anthranilsäure, aus welcher das analoge Anhydrid Anthranil bis jetzt nicht erhalten werden konnte. Dieses wurde vielmehr aus dem Orthonitrobenzaldehyd durch Reduktion dargestellt. (PAUL FRIEDLÄNDER und ROBERT HENRIQUES, *Ber.* 15. 2105.)

Im folgenden mögen zunächst die weiteren Vergleichspunkte des Verhaltens der Anthranilsäure und der Diamidodiphensäure angegeben werden.

Beim Erhitzen spaltet sowohl die Anthranil- wie die Diamidodiphensäure Kohlensäure ab, und man erhält beziehungsweise Anilin und Benzidin.

Die Tetrazoverbindung der Diamidodiphensäure bildet sich analog der Diazoverbindung der Anthranilsäure entsprechend den Formeln $C_6H_4\begin{cases}N{:}N\\CO_2\end{cases}$ (A. Hantsch und W. Davidson, *Ber.* 29. 1536) und $\begin{cases}N{:}N\\CO_2\end{cases}C_6H_3 \cdot C_6H_3\begin{cases}N{:}N\\CO_2\end{cases} + 4H_2O$.

Die Diazoverbindung der Anthranilsäure scheint stärker basisch zu sein, als die Tetrazoverbindung der Diamidodiphensäure, da jene nach zweimaligem Auflösen in Wasser und Fällen mit Äther-Alkohol 9,5 % Chlor und nach viermaliger gleicher Behandlung noch 8,8 % Chlor enthält, während der letzte Rest Chlor erst durch Silberoxyd entfernt werden muss. Im Gegensatz hierzu war die Tetrazoverbindung der Benzidin-o-dicarbonsäure bereits nach dreimaligem Lösen in ziemlich viel Wasser nnd Fällen mit Äther-Alkohol chlorfrei.

Die Tetrazoverbindung dürfte als inneres Salz aufzufassen sein, welches mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert (nicht als Anhydrid der freien Tetrazoverbindung, in welchem Fall die Bindung von Krystallwasser widersinnig wäre); sie könnte aber auch vielleicht als freie Tetrazoverbindung mit 2 Molekülen Krystallwasser angesehen werden.

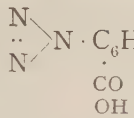
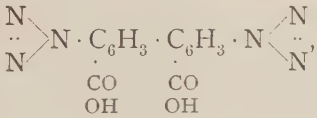
Übrigens dissociiert nicht nur das Hydrochlorat der Tetrazoverbindung, sondern auch dasjenige der Diamidodiphensäure selbst.

Durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure entstehen aus der Diazo- beziehungsweise Tetrazoverbindung entsprechend Salicylsäure (Gerland A. 86. 147) und

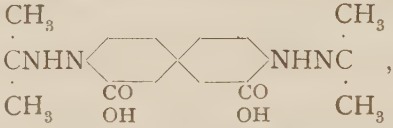
Disalicylsäure , welche durch Kohlensäureabspaltung analog in Phenol und Diphenol übergehen.

Während man jedoch aus Phenol durch Erhitzen mit Kohlensäure unter Druck wieder Salicylsäure erhält, gelangt man durch dieselbe Behandlung von Paradioxydiphenyl freilich auch zu einer Dicarbonsäure desselben, wie die gut mit der Theorie in Einklang stehenden Analysen beweisen; aber diese kann, ihrer Eigenschaften wegen, worauf im experimentellen Teil zurückgekommen werden soll, nicht als identisch mit der Disalicylsäure betrachtet werden, sondern muss als stellungsisomer angesehen werden.

Durch Kochen mit absolutem Alkohol werden aus der Diazoverbindung der Anthranilsäure und der Tetrazoverbindung der Benzidindicarbonsäure Benzoësäure (Griess, *Ber.* 21. 979) und Diphensäure erhalten, welche beide durch Einleiten von Salzsäuregas in alkoholische Lösungen esterifiziert werden; und zwar werden beide Carboxylgruppen der Diphensäure esterifiziert, wie sowohl die Untersuchung des Äthyl- als auch die des Methylesters ergab.

Die Tetrazoverbindung der Diamidodiphensäure und die Diazoverbindung der Anthranilsäure, mit Brom und Bromwasserstoff und dann mit Ammoniak behandelt, geben ferner ganz entsprechende Produkte: Diazoimidobenzoësäure (Griess, *Ber.* 9. 1658)  beziehungsweise Disdiazoimidodiphensäure  , welche sich jedoch darin unterscheiden, dass das erstere Produkt sublimierbar ist und einen Schmelzpunkt besitzt, während das letztere beim Erhitzen sich ziemlich rasch unter Stickstoffentwickelung zersetzt,

ohne zu schmelzen. Durch Reduktion der beiden zu vergleichenden diazotierten Säuren erhält man ferner die analogen Hydrazine: Orthohydrazinbenzoësäure $C_6H_4(COOH)\cdot NHNH_2$ (Emil Fischer, *Ber.* 13. 680) und Orthodihydrazindiphensäure, und hieraus durch Behandlung mit Aceton das Diaceton-o-diphensäuredihydrazon

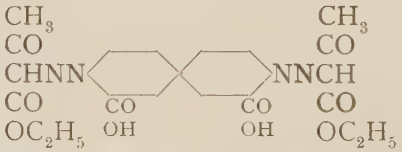


, wie die Derivate des Phenylhydrazins allgemein Hydrazone geben.

Das Hydrazin der Diamidodiphensäure zeigte mit der Hydrazinbenzoësäure vielfache Analogie; hier mag erwähnt werden, dass nach Emil Fischer die Hydrazinbenzoësäure beim Kochen mit Salzsäure bald ihre reduzierende Kraft verliert; und als entsprechende Eigenschaft der Diamidodiphensäure wurde bemerkt, dass bei der Darstellung des Hydrazins durch Reduktion der Tetrazodiphensäure mit schwefliger Säure die gleichzeitige Anwesenheit von Salzsäure in der Wärme unbedingt zu vermeiden ist, da die Substanz, welche unter diesen Umständen erhalten wird, Fehlingsche Lösung überhaupt nicht mehr reduciert. Die Art der Substanz jedoch, welche unter den genannten Umständen anstatt der Dihydrazindiphensäure entsteht, wurde nicht ermittelt.

Auch die Kondensationsprodukte mit Phenol

ferner mit Acetessigester



(vergl. E. Wedekind, A. 295, 325) und mit Malonsäureester (vergl. v. Pechmann, *Ber.* 24. 866; und *Ber.* 25, 3183) und (R. Meyer, *Ber.* 24. 1241) wurden untersucht, und es wurden

diejenigen Doppelverbindungen der Tetrazodiphensäure gefunden, welche ähnlichen, früher mit denselben Substanzen dargestellten Kombinationen entsprachen.

Das Analogon der Acetylanthranilsäure $C_6H_4NHCOCH_3$ (COOH) (P. FRIEDLÄNDER, *Ber.* 15. 2108) die o-Diacetyldiamidodiphensäue CH_3COHN (CO OH / CO OH) $NHCOCH_3$ wurde gleichfalls erhalten. Die genannten Körper entstehen beziehungsweise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil oder Diamidodiphensäure, während man daraus durch Behandlung mit Benzoylchlorid respektive zur Benzoylanthranilsäure $C_6H_4NHCOC_6H_5$ (COOH) (P. FRIEDLÄNDER, *Ber.* 16. 2229) und zur o-Dibenzoyldiamidodiphensäure

$$C_6H_5COHN \cdot C_6H_3(CO\,OH) \cdot C_6H_3(CO\,OH) \cdot NHCOC_6H_5$$

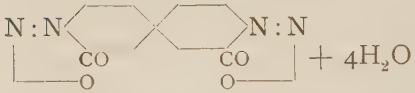
gelangt.

Es kann daher kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass zwischen den Derivaten der Anthranilsäure und der Diamidodiphensäure eine so grosse Analogie besteht, dass aus dem Vorhandensein beliebiger Verbindungen der Anthranilsäure auf dasjenige der von der Diamidodiphensäure sich ableitenden entsprechenden Doppelverbindungen geschlossen werden muss.

Die genaueren Bedingungen, unter denen die neu gefundenen und untersuchten Substanzen dargestellt wurden, ihre Eigenschaften und ihr Verhalten mögen jetzt im folgenden angegeben werden.

Experimenteller Teil.

o-Tetrazodiphensäure:



5 g fein zerriebene Diamidodiphensäure wurden in 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 500 ccm Wasser in der Hitze gelöst, die Lösung filtriert, und sofort, bei 25°, um ein Ausfallen des ziemlich unlöslichen Hydrochlorates der Diphensäure zu vermeiden, mit etwa 12,8 ccm 20prozentiger Nitritlösung diazotiert. Beim Diazotieren ist eine niedrigere Temperatur wegen der verhältnismässig grossen Beständigkeit der Tetrazoverbindung nicht notwendig. Die Tetrazoverbindung wird jetzt und dann zur Reinigung noch zweimal aus einer wässerigen Lösung mit Äther-Alkohol gefällt. Die gut krystallinische Substanz war nun chlorfrei; sie ist etwas lichtempfindlich, da sich ihre gelbe Farbe im Licht nach einigen Tagen in eine braune verwandelt.

$C_{14}H_{10}N_4O_8$ *Ber.* C 45,89 H 3,82 N 15,3
Gef. » 45,84 » 3,59 » 15,8.

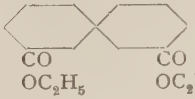
Diphensäure:

Die durch einmaliges Fällen mit Äther-Alkohol gewonnene Tetrazoverbindung wird in absolutem Alkohol aufgeschlämmt,

dann in siedenden absoluten Alkohol eingetragen, wobei Lösung eintritt, und starker Aldehydgeruch die Reduktion zu Diphensäure anzeigt. Beim Erkalten fällt ein Teil der Substanz aus, ein zweiter nach teilweisem Abdampfen und Erkaltenlassen der alkoholischen Lösung. Beide Teile werden zusammen in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, und nun die Lösung nach dem Abfiltrieren der Kohle mit $^1/_{10}$ Volum Wasser in der Hitze versetzt, und der Alkohol abgedampft, bis sich geringe Substanzmengen ausscheiden; man lässt erkalten und filtriert den krystallinischen Niederschlag ab, welcher noch zweimal dem eben angegebenen Reinigungsverfahren (die Behandlung mit Tierkohle ausgenommen) unterworfen wurde, da erst jetzt der (im Luftbade bestimmte) Schmelzpunkt genau 339°—341° konstant blieb, so dass die Diphensäure durch den von GRIESS (*Ber.* 21. 983) angegebenen Schmelzpunkt 340° als solche identifiziert werden konnte.

Doch wurde zuletzt, statt in Alkohol allein, bequemer in einer Mischung von Alkohol und Aceton zu gleichen Teilen gelöst. Löslich in Eisessig, schwer oder unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform. Wird Diphensäure mit Kalkhydrat fein zerrieben und erhitzt, so sublimiert Diphenyl, identifiziert durch den Schmelzpunkt 71°. (Zusatz von Kalkhydrat ist notwendig, sonst sublimieren auch höher schmelzende Substanzen.)

Diphensäureäthylester:



0,8 g reinster Substanz, die sich in Alkohol nicht leicht löst, während der aus alkalischer Lösung durch Säure gefällte Niederschlag schon in der Kälte in Lösung geht, wurden zunächst in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird bis zur Aschenfreiheit mit Wasser ausgewaschen und die Feuchtigkeit möglichst abgesaugt. Dann wird in etwa $^1/_4$ Liter absolutem Alkohol in der Hitze gelöst

und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet (zunächst in der Wärme, um ein Ausfallen von Diphensäure zu vermeiden), dann der Alkohol bis zur Trübung der Lösung abgedampft. Nach dem Erkalten wird der krystallinisch ausgefallene Ester abgesaugt und mit Ligroin, worin er schwer löslich ist (in Äther, Benzol leicht löslich) ausgewaschen. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trübung und Erkaltenlassen wird ein zweiter Teil gewonnen, der mit dem ersten zusammen aus absolutem Äther umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 68 °. Der Ester wird durch Natronlauge nur beim Kochen (nicht in der Kälte) verseift; aus der abfiltrierten alkalischen Lösung kann die Diphensäure durch Salzsäure gefällt werden.

$C_{18}H_{18}O_4$ *Ber.* C 72,48 H 6,0
Gef. » 72,3 » 6,2.

Diphensäuremethylester:

0,7 g reinster Diphensäure werden in $^1/_2$—$^3/_4$ Liter Methylalkohol am Rückflusskühler gelöst, dann wird Salzsäure (zunächst in der Wärme) bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung bis zur Trübung eingedampft, scheidet beim Erkalten den Ester in regelmässigen Krystallen aus, der abgesaugt und mit Ligroin ausgewaschen wird, worin er schwer löslich ist. In Äther und Benzol leicht löslich. Dann wird er in möglichst wenig absolutem Äther gelöst, und nach Zusatz von Ligroin durch Eindampfen wieder gewonnen. Schmelzpunkt 100 °—102 °.

Der Ester wird durch Natronlauge nur beim Kochen (nicht in der Kälte) verseift; aus der abfiltrierten alkalischen Lösung kann die Diphensäure durch Essigsäure gefällt werden.

$C_{16}H_{14}O_4$ *Ber.* C 71,1 H 5,2
Gef. » 70,8 » 5,6

Disalicylsäure:

Die wie vorhin dargestellte Tetrazoverbindung, durch einmaliges Lösen in ziemlich viel Wasser und fällen mit Äther-Alkohol ziemlich chlorfrei, wird in einprozentiger Schwefelsäure gelöst, filtriert, dann allmählich in wenig einprozentige kochende Schwefelsäure getropft. Die in der Hitze und beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschläge werden zusammen abfiltriert, dreimal in Alkohol gelöst und mit viel Tierkohle bis zur Farblosigkeit einer mit Wasser gefällten Probe gekocht und dann mit Wasser gefällt. Nun wird aus Natriumacetat umkrystallisiert und das grosskrystallinische Natronsalz in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt oder statt dessen zuletzt zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Erst jetzt bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 302°—305°.

$C_{14}H_{10}O_6$ *Ber.* C 61,3 H 3,7
Gef. » 60,99 » 4,2
» » 61,3 » 4,2.

In Äther und Eisessig löslich, in Benzol, Ligroin schwer löslich oder unlöslich. Mit Kalkhydrat fein zerrieben und im Röhrchen erhitzt, sublimiert eine Substanz, welche in Alkohol gelöst und nach Zusatz von etwas Wasser und Abdampfen des Alkohols bis zur Trübung krystallinisch gewonnen, den Schmelzpunkt des Paradiphenols 270°—272° in Übereinstimmung mit den Angaben von O. Doebner (*Ber.* 9. 130) zeigte. Auch Schmitt und Kretschmar (*Ber.* 20. 2703) fanden durch Erhitzen von Paradioxydiphenyl mit Kohlensäure unter Druck eine Dicarbonsäure des Diphenols, deren Schmelzpunkt jedoch angegeben wird zu 131°, und welche die Eigenschaft besitzt, bereits bei dieser Temperatur Kohlensäure abzugeben, deren Konstitution daher eine andere sein dürfte als diejenige der von mir dargestellten Disalicylsäure, welche nicht fraglich sein kann.

$_b$Phenol$_{OH}$[azo-o-diamidodiphensäure-azo]$_b$phenol$_{OH}$

Eine Lösung von Tetrazoverbindung aus 1,7 g Diamidodiphensäure wird direkt nach dem Diazotieren mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, und in eine möglichst konzentrierte klare sodaalkalische Lösung von 2,5 g krystallisiertem Phenol gegossen. Bald gesteht die Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wird mit Natriumcarbonat verdünnt und der Niederschlag abfiltriert. (Mit Wasser konnte nicht verdünnt werden, da das Natronsalz der entstehenden Substanz in Wasser zu leicht löslich ist.) Nach dem Trocknen auf Thontellern wird in der Kälte in Natriumcarbonat gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nun wird in Kalkhydratlösung in der Kälte aufgenommen, dann langsam mehr und mehr Alkohol zugesetzt, bis das ziegelrote, schön krystallinische Kalksalz auszufallen beginnt. (Kalkhydrat wird durch Alkohol nicht gefällt.) Sobald nichts mehr ausfiel, wird derselbe Reinigungsprozess mit dem abfiltrierten Kalksalz in der Kälte wiederholt und nun die wiederum abfiltrierte Substanz in Alkohol aufgeschlämmt, mit Salzsäure versetzt, dann abfiltriert und bis zur Aschenfreiheit mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. — In Alkohol und Eisessig etwas löslich, fällt aber beim Erkalten nicht krystallinisch aus; in Benzol schwer- oder unlöslich.

$C_{26}H_{22}N_4O_8$ *Ber.* C 60,2 H 4,25 N 10,8
Gef. » 60,2 » 4,5 » 10,9.

Disdiazoimidodiphensäure:

Tetrazoverbindung, gewonnen aus 7 Gramm Diamidodiphensäure, wird in möglichst wenig Wasser in der Kälte

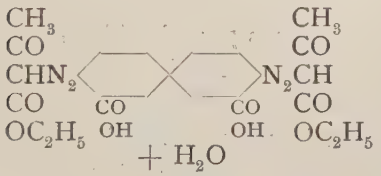
gelöst und filtriert, das Filtrat allmählich in 30 ccm einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff gegossen, worauf sich das Perbromid ausscheidet. Man lässt absitzen, giesst die darüber stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, setzt Ammoniak in geringem Überschuss zu dem Niederschlag und filtriert das krystallinische Ammonsalz ab, wäscht mit Alkohol-Äther, bis der Alkohol farblos abläuft. Der Niederschlag, in kaltem Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure gefällt und abfiltriert, wird so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Reaktion auf Chlor mehr giebt.

Die Substanz ist in feuchtem Zustande lichtempfindlich, da sie beim Stehen am Tageslicht oberflächlich eine braune Färbung annimmt, während sie vorher eine graugrüne Farbe zeigt. Nochmals in kaltem Alkohol gelöst, wurde sie durch langsamen Zusatz von Wasser krystallinisch wieder gewonnen. Sie ist in Äther etwas, in Eisessig leichter löslich, in Benzol und Ligroin schwer- oder unlöslich. Sie muss, um analysiert werden zu können, obwohl nicht explosiv, mit Kupferoxyd gemischt sein, da sie sich im Schiffchen zu rasch zersetzt.

$C_{14}H_8N_6O_4$ *Ber.* C 51,9 H 2,5 N 25,9
Gef. » 52,0 » 2,6 » 25,4.

Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter Gasentwickelung bei etwa 165°.

Acetessigester[azo-o-diamidodiphensäure-azo]acetessigester.

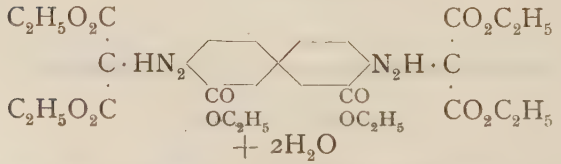


Tetrazoverbindung aus 7 g Diamidodiphensäure wird in Wasser gelöst, filtriert und in eine auf 5° gekühlte Lösung von 12 g Acetessigester in 100 ccm Natriumacetat und etwa

$^1/_2$ Liter Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer gallertartigen Masse. Nach 12 Stunden wird $^1/_2$ Liter verdünnte Essigsäure zugefügt, das Ganze auf etwa 1 Liter verdünnt, dann 20 Minuten lang gekocht, heiss der Niederschlag abfiltriert und auf Thontellern getrocknet. Etwas löslich in Äther und Benzol, leicht in Eisessig und kalter Natronlauge, ziemlich schwer in Ligroin. Die Substanz hat stark gelb färbende Eigenschaften. In Alkohol gelöst, fiel sie in der Kälte krystallinisch aus. Schmelzpunkt 275°—278°. Da die BÜLOWsche Reaktion auf Hydrazone: (Auftreten einer Färbung auf Zusatz eines Oxydationsmittels zu der Lösung in Schwefelsäure) bei diesem Körper nicht eintritt, so wurde angenommen, dass derselbe kein Hydrazon, sondern eine Azoverbindung darstellt.

$C_{26}H_{28}N_4O_{11}$	*Ber.*	C	54,6	H	4,9	N 9,8
	Gef.	»	54,8	»	5,2	» 10,3
		»	54,1	»	5,4	» 9,9.

Dimalonsäureester-o-diphensäuredihydrazon
beziehungsweise:
Malonsäureester[azo-o-diamidodiphensäureester-azo]malonsäureester.



Tetrazoverbindung aus 7 g Diamidodiphensäure, in Wasser gelöst und filtriert, wird in eine Lösung von 10 g Malonsäureester in 80 ccm Natriumacetat, Alkohol und etwas Essigsäure eingetragen. Es scheidet sich bald ein Niederschlag aus, der mit der Flüssigkeit 24 Stunden gerührt, abfiltriert und dann in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, schliesslich aber noch zweimal aus Alkohol allein umkrystallisiert wird, da erst jetzt der Schmelzpunkt konstant blieb = 257°. Die braun

gefärbte Substanz besteht aus sehr gleichmässigen rechteckigländlichen Tafeln. In Eisessig und Aceton leicht löslich, schwer- oder unlöslich in Benzol und Ligroin.

Auffallend war, dass dieses Produkt in kalter Natronlauge vollkommen unlöslich ist, im Gegensatz zu dem oben beschriebenen analogen Kondensationsprodukt mit Acetessigester. Hieraus wurde geschlossen, dass Esterifizierung bei dem dreifachen Umkrystallisieren aus Alkohol stattfand, ähnlich wie Oxalester und Essigester direkt aus Oxalsäure respektive Essigsäure beim Kochen mit Alkohol entstehen. Thatsächlich waren die Resultate der Analysen mit der Theorie nur dann in Einklang zu bringen, wenn Esterifizierung angenommen wurde. — Wird die Substanz in reiner konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und dann mit einer geringen Menge einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt, so tritt die BÜLOWsche Reaktion, nämlich das Auftreten einer (in diesem Fall violetten) Färbung sofort ein. Es wurde daraus geschlossen, dass die der Darstellung dieser Verbindung nach zu erwartende Azoverbindung in ein isomeres Hydrazon übergegangen ist.

$C_{32}H_{42}N_4O_{14}$	*Ber.*	C	54,4	H	5,9	N 7,9
	Gef.	»	54,66	»	6,3	» 8,02
		»	54,6	»	5,5	» 8,3.

---

o-Dihydrazindiphensäure:

Als die beste, und zu einem reinen aschefreien Produkt führende Darstellung der o-Dihydrazindiphensäure erwies sich nach zahlreichen Versuchen die folgend beschriebene Methode:

60 ccm von der käuflichen Bisulfitlösung wurden mit Natriumhydroxydlösung versetzt, nicht ganz bis zur Neutralisation. Diese wurde durch kohlensaures Natron bewirkt. Darauf wurden 10 g überschüssige Soda zugefügt und nun

Tetrazoverbindung aus 7 g Diamidodiphensäure eingetragen, die sich rasch in der Kälte löst. Nun wird zum Sieden erhitzt und 20 ccm von der käuflichen Bisulfitlösung zugefügt; dann wird mit einem Überschuss verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) versetzt und gekocht; man engt zunächst die Flüssigkeit durch Kochen ein, und zuletzt, wenn sie zu stossen beginnt, etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade. Der Geruch nach Essigsäure muss zuletzt noch deutlich, derjenige der schwefligen Säure nur noch wenig wahrnehmbar sein. Dann bringt man durch Zusatz von Wasser die ausgeschiedenen Salze in Lösung, versetzt mit dem ein- bis zweifachen Volum konzentrierter Salzsäure, erhitzt und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, welchen man mit verdünnter Salzsäure auswäscht. Man löst nochmals in wenig alkalischer Bisulfitlösung, erhitzt zum Sieden und versetzt nun mit kochender, verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure). Der jetzt ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, nicht mit Alkohol-Äther. Denn hiernach erscheint die Substanz, besonders nach dem Trocknen im Exsiccator, geschwärzt. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, dass der Alkohol geringe Mengen des Hydrazins löst, welche dann durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert werden, und dadurch der Substanz eine dunklere Farbe erteilen.

Das Hydrazin, welches in allen Lösungsmitteln schwer löslich oder unlöslich ist, Alkalien ausgenommen, und das sich, in Alkalien gelöst, rasch an der Luft oxydiert, kann dennoch in regelmässigen Krystallen und vollkommen rein erhalten werden: In einem Kolben, aus dem man durch Kohlensäure die Luft verdrängt, werden 1,5 g des im Vacuumexsiccator getrockneten, fein zerriebenen Hydrazins eingetragen, dann mit 400 ccm kochender Natriumacetatlösung übergossen (spez. Gew. 1,07). Nach 5 Minuten langem Kochen tritt annähernde Lösung ein. Diese wird durch ein grosses Faltenfilter rasch in einen anderen Kolben filtriert, aus dem schon vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, und in dem die Lösung im Sieden erhalten wird.

Sobald nur annähernd alles durchs Filter gelaufen ist,

wird sofort $^1/_{10}$ Volum (40 ccm) kochende, verdünnte Essigsäure (spez. Gew. 1,03) zugefügt. Der abfiltrierte, nur mit Wasser auszuwaschende und im Vacuumexsiccator getrocknete Niederschlag gelangte zur Verbrennung.

Da der eben angegebene Krystallisationsversuch bei raschem Arbeiten auch im Röhrchen, ohne Einleiten von Kohlensäure gelingt, wobei die Luft durch Wasserdämpfe verdrängt wird, so kann er als Kriterium auf die Reinheit der Substanz benutzt werden, welche nicht mehr krystallisiert, sobald sie grössere Mengen oxydierten Hydrazins enthält.

$C_{14}H_{14}N_4O_4$ *Ber.* C 55,63 H 4,63 N 18,0
Gef. » 55,2 » 5,1 » 17,5
» » 55,9 » 4,9 » 17,5.

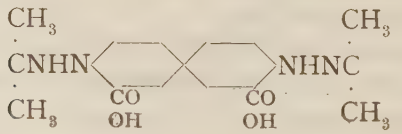
Das Hydrazin hat fast weisse Farbe, reduziert FEHLINGsche Lösung zu rötlichem Kupferoxydul, ist gegen Ammoniak unbeständig, gegen fixe Alkalien und Salzsäure selbst in der Hitze scheinbar beständig. Einen Schmelzpunkt hat es nicht, da es bei steigenden Temperaturen allmählich verkohlt. Es kann auch in anderer Weise dargestellt werden: Die Lösung der Tetrazoverbindung von 5 g Diamidodiphensäure, die auf dieselbe Weise wie früher dargestellt wurde, wird direkt mit einer gekühlten Lösung von 33 g Zinnchlorür in 120 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sofort entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus dem so erhaltenen Hydrochlorat des Hydrazins kann das freie Hydrazin in derselben Weise wie früher durch Lösen in Natriumacetat und Fällen in der Hitze mit Essigsäure in regelmässigen Krystallen erhalten werden. Doch enthält es in diesem Falle einen nicht zu beseitigenden Aschengehalt, der nach dreimaligem Lösen in kohlensaurem Natron und Fällen mit Essigsäure noch 0,63 Prozent betrug. Selbst die aus dem so gewonnenen Hydrazin dargestellten Hydrazone können durch Umkrystallisieren von ihrem Aschengehalt nicht befreit werden.

Das Hydrazin kann schliesslich noch auf eine dritte Art dargestellt werden: 44 g der käuflichen Bisulfitlösung wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dann wird die

aus 7 g Diamidodiphensäure dargestellte und abfiltrierte Tetrazoverbindung eingetragen, die sich leicht in der Kälte löst. Nach der Lösung muss die Flüssigkeit alkalisch reagieren. Nun wird auf 5 ° abgekühlt, mit Eisessig schwach angesäuert und mit Zinkstaub bei dieser Temperatur reduziert, bis die Färbung der Flüssigkeit von der braunen in die gelbliche übergegangen ist. Dann wird der Zinkstaub abfiltriert. Die Temperatur der Flüssigkeit wird jetzt auf 5 ° erhalten, während allmählich das zweifache Volum konzentrierter Salzsäure zugesetzt wird. Die sich bildenden Niederschläge werden sofort abfiltriert, und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Man löst sie nochmals in wenig kohlensaurem Natron, versetzt in der Hitze mit dem gleichen Volum konzentrierter Salzsäure und filtriert nach dem Erkalten den Niederschlag von salzsaurem Hydrazin ab, der mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird, und welcher durch seine Eigenschaften: Reduzieren FEHLINGscher Lösung, Krystallisation aus Natriumacetat beim Fällen mit Essigsäure unter den oben angegebenen Bedingungen und durch die Gleichheit der Schmelzpunkte der Hydrazone ebenso wie das durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnene Hydrazin mit dem zuerst dargestellten aschenfreien Hydrazin identifiziert wurde. — Doch auch in diesem Fall enthält dasselbe einen nicht zu beseitigenden Aschengehalt, welcher auch mit in die Hydrazone übergeht. Im übrigen lässt sich Zinkstaub bequem zur Vermeidung von Oxydationswirkungen des Luftsauerstoffs in alkalischen Lösungen verwenden.

Das Ausfallen anorganischer Substanz bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ist schon früher beobachtet (vergl. A. AUDEN, *Über neue Osazone*, Dissertation, Tübingen).

Diaceton-o-diphensäuredihydrazon:



Das auf die zuerst beschriebene Weise dargestellte aschenfreie Hydrazin wird fein zerrieben, in der Kälte, im Kohlensäurestrom in Natriumcarbonat gelöst, rasch und möglichst im Kohlensäurestrom filtriert und dann mit möglichst wenig Essigsäure gefällt. Nun wird unter Umrühren mehr und mehr Aceton bis zur Lösung zugesetzt, bei einer Temperatur von 35° bis 40°; (doch erfolgt die Lösung auch schon ganz in der Kälte). Dann wird das Hydrazon nach dem Erkalten der Lösung durch Wasser gefällt und abfiltriert. Es löst sich in trockenem Zustande in Aceton und Alkohol nur schwierig. In Benzol und Ligroin ist es unlöslich. Wird aber die Substanz aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällt, so löst sich der frisch gefällte Niederschlag leicht, schon in der Kälte in Aceton. Auch Alkohol löst ihn auf. Daher wurde der im Exsiccator trocken gewordene Niederschlag zunächst in Natronlauge in der Kälte gelöst, mit Essigsäure gefällt und erst dann, nach dem Auswaschen bis zur Aschenfreiheit und Absaugen der Feuchtigkeit, in Alkohol und Aceton zu gleichen Teilen in der Hitze gelöst, von geringen Mengen nicht gelöster Substanz wird abfiltriert, und nun bis zur Bildung eines Niederschlages abgedampft; man lässt erkalten und filtriert den aus sehr gleichmässigen, lanzettförmigen, platten Krystallen bestehenden Niederschlag von dunkelgrüner Farbe ab. Schmelzpunkt 265°—267°.

Die BÜLOWsche Reaktion tritt sofort ein, wenn man zu einer geringen, in konzentrierter kalter Schwefelsäure gelösten Menge des vorliegenden Hydrazons eine geringe Menge einer Lösung von Kaliumbichromat zufügt; und zwar tritt in diesem Fall eine dunkelrote Färbung auf.

$C_{20}H_{22}N_4O_4$ *Ber.* C 62,5 H 6,2 N 14,6
Gef. » 62,9 » 6,3 » 14,5.

o-Dibenzoyldiamidodiphensäure:

und das Ammoniaksalz derselben.

3 Gramm Diamidodiphensäure werden in etwas Natronlauge gelöst, und das Ganze mit Wasser auf 600 ccm verdünnt. Dann fügt man, um die Flüssigkeit stets alkalisch zu erhalten, so lange die molekularen Mengen Natronlauge (etwa 8 g) und Benzoylchlorid (etwa 7 g) unter Kühlung und zeitweisem Schütteln hinzu, bis nichts mehr ausfällt. Das ausgefallene Natronsalz wird abfiltriert, in viel heissem Wasser gelöst und durch Essigsäure die benzoylierte Diamidodiphensäure gefällt.

In allen Lösungsmitteln unlöslich, gelingt es, das Ammoniaksalz der benzoylierten Carbonsäure gut krystallisiert zu erhalten, wenn man den frisch gefällten Niederschlag aus einer Mischung von Alkohol und Ammoniak zu gleichen Teilen umkrystallisiert. Das Ammoniaksalz wurde über Kali getrocknet. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

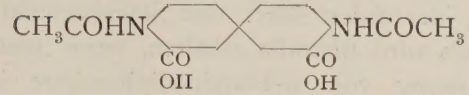
$C_{28}H_{30}N_4O_8$ *Ber.* C 61,09 H 5,45 N 10,1
Gef. » 60,78 » 5,92 » 9,72.

Das Ammoniaksalz verliert nach mehrstündigem Erhitzen auf 160° Ammoniak und Krystallwasser; dann tritt Gewichtskonstanz ein. Gefundener Gewichtsverlust 13,1 %, berechneter 12,7 %.

Die Benzoylverbindung selbst wird aus dem Ammoniaksalz durch Lösen in Natriumcarbonat, Natriumacetat und viel Wasser in der Hitze und Fällen mit Essigsäure gewonnen. Schmelzpunkt 302°—304°. In allen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich.

$C_{28}H_{20}N_2O_6$ *Ber.* C 70,0 H 4,2 N 5,83
Gef. » 69,7 » 4,5 » 6,2.

o-Diacetyldiamidodiphensäure:



und ihr Chinolinsalz.

Es wird eine konzentrierte Lösung von o-Diamidodiphensäure in Natronlauge hergestellt und Essigsäureanhydrid zur gekühlten Lösung, die alkalisch erhalten wird, zugefügt. Dann entsteht ein starker Niederschlag des Natronsalzes der Acetylverbindung, das nach Zusatz von etwas Alkohol abfiltriert und möglichst von der Mutterlauge befreit wird. Nochmals in ziemlich viel Natronlauge aufgenommen, wird zur alkalischen Lösung allmählich wieder unter Kühlung und Schütteln Essigsäureanhydrid gefügt, um jedenfalls eine vollkommene Acetylierung zu erreichen. Auch hierbei muss die Lösung alkalisch bleiben. Schliesslich wird durch verdünnte Essigsäure die Acetylverbindung aus der klaren alkalischen Lösung gefällt, abfiltriert und bis zur Aschenfreiheit ausgewaschen. Der nicht scharfe Schmelzpunkt liegt bei 300°. In Alkohol, Äther, Benzol unlöslich.

$C_{18}H_{16}N_2O_6$ *Ber.* C 60,67 H 4,5 N 7,87
Gef. » 60,3 » 4,9 » 8,08.

Ein krystallinisches Chinolinsalz wird aus der Acetylverbindung durch Zusatz von etwa der zweifachen berechneten Menge Chinolin und so viel von einer Mischung von Alkohol und Wasser zu gleichen Teilen gewonnen, bis in der Wärme eine Lösung entsteht, aus welcher beim Erkalten das Chinolinsalz mit einem Molekül Krystallwasser wieder auskrystallisiert und nun abfiltriert werden kann. Schmelzpunkt 295°.

$C_{36}H_{32}N_4O_7$ *Ber.* C 68,35 H 5,06 N 8,86
Gef. » 68,03 » 5,2 » 8,98.

Verhalten der o-Diamidodiphensäure beim Erhitzen für sich oder mit Glycerin.

Wird Diamidodiphensäure allein für sich erhitzt, wobei Kohlensäure entweicht, und die Schmelze mit Wasser ausge-

zogen, so geht Benzidin in Lösung, das beim Erkalten auskrystallisiert, identifiziert durch den Schmelzpunkt 122°.

Gleichfalls wird Benzidin erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von o-Diamidodiphensäure in Glycerin herstellt, die Lösung mit Wasser fällt, und den abfiltrierten Niederschlag zweimal aus Wasser umkrystallisiert; identifiziert durch den Schmelzpunkt 122° und die Reaktion auf Benzidin: Stark verdünntes Bromwasser fällt einen blauen Niederschlag aus wässeriger Lösung.